

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-003463

(43)Date of publication of application : 06.01.1995

(51)Int.Cl.

C23C 16/44

C03C 17/09

C03C 17/22

C23C 16/22

(21)Application number : 05-352266

(71)Applicant : GLAVERBEL SA

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : TERNEU ROBERT  
FRANCESCHI SECONDO

(30)Priority

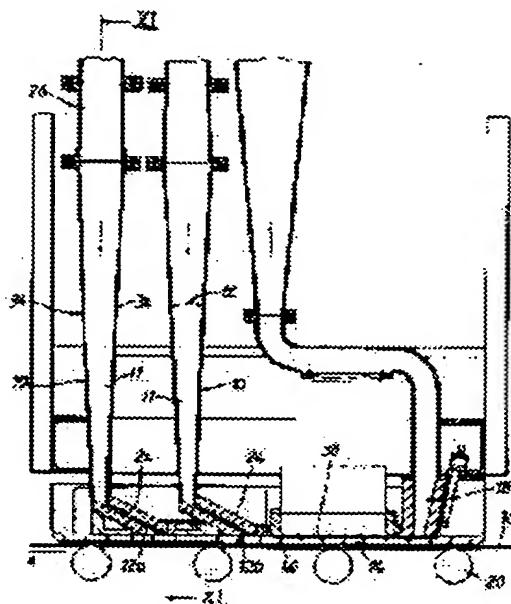
Priority number : 93 9300400 Priority date : 11.01.1993 Priority country : GB

## (54) DEVICE AND METHOD FOR FORMING COATING BY PYROLYSIS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a device by which uniformity of deposition of coating is improved.

CONSTITUTION: A device for forming a coating by pyrolysis is constituted of a supporting means 20 for conveying a substrate 16 through a coating chamber 14, an injection nozzle 10 for supplying and distributing a gaseous reagent into the coating chamber 14 and a means for discharging exhaust gas from the coating chamber 14. The injection nozzle 10 is provided with a grooved hole 12 extending transverse to the path of the substrate 16. The device is connected with a bogie provided with an U-shape roll and a cylindrical roll traveling on a guiding beam.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3423388

[Date of registration] 25.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-3463

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 16/44

D

C 0 3 C 17/09

17/22

C 2 3 C 16/22

審査請求 未請求 請求項の数26 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-352266

(22) 出願日 平成5年(1993)12月28日

(31) 優先権主張番号 9 3 0 0 4 0 0 . 0

(32) 優先日 1993年1月11日

(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(71) 出願人 591048737

グラヴルベル

GLAVERBEL

ベルギー国ベ 1170 ブリュッセル、ショ

セ、ド、ラ、イユルプ 166

(72) 発明者 ロベール・テルノ

ベルギー国ベ 6230 ティメオン、リュ、

ド、マナント 6

(72) 発明者 セCOND・フランセシュ

ベルギー国ベ 6041 ゴセリエ、リュ、サ

ン、ジャン 3

(74) 代理人 弁理士 安達 光雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱分解によってコーティングを生成する装置と方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 コーティング室14を通じて基板16を運ぶ支持手段20、コーティング室14に処理剤ガスを供給し散布する噴射ノズル10、およびコーティング室14から排ガスを排出する手段で構成されている。噴射ノズル10は、基板16の通路を横切って延びる溝穴12を備えている。この装置は案内ビーム上を走行するU形ローラおよび円筒ローラを具備するボギーに連結されている。

【効果】 この装置によってコーティングの堆積の均一性が改善される。

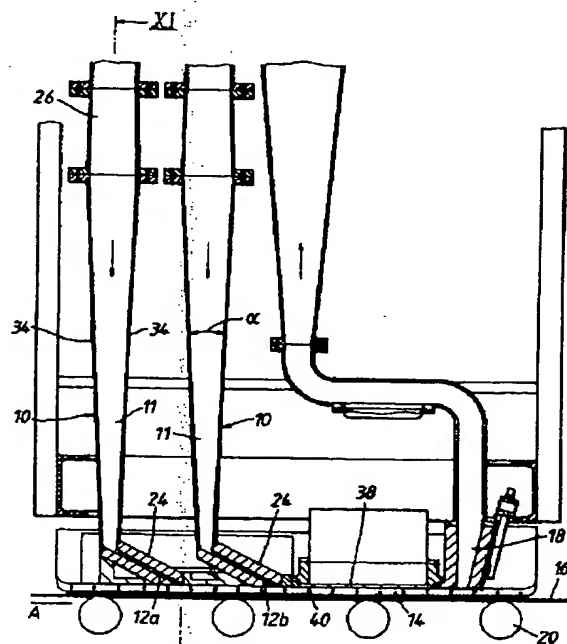


Fig.1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板 (16) をコーティング室 (14, 214a, 214b) を通じて運ぶ支持手段 (20)、処理剤ガスをコーティング室に供給して散布する手段、および排ガスをコーティング室から排出する手段 (18, 218a, 218b) を備え、移動する熱ガラス基板 (16) の一表面をガス状処理剤と接触させることにより熱分解によって該表面に金属または金属化合物のコーティングを生成する装置であって; コーティング室に処理剤ガスを散布する手段がコーティング室に直接開口する溝穴 (12a, 12b, 112, 212, 312, 412, 512) を有する噴射ノズル (10, 110, 210, 410, 510) を備え、溝穴の内側の縦壁が互いに実質的に平行であり、溝穴が基板の通路を横切って延び、前記溝穴の長さが基板のコーティング幅と少なくとも実質的に等しく、および噴射ノズルの内壁が連続先細流路を形成して、処理剤ガスの流れを溝穴の開口の寸法に適合させ、前記先細流路の先細角 ( $\alpha$ ) がいずれの場所でも  $14^\circ$  を越えないことを特徴とする装置。

【請求項 2】 前記の連続先細流路が、いずれの場所でも  $9^\circ$  を越えない先細角 ( $\alpha$ ) を有することを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】 前記の連続先細流路が、いずれの場所でも少なくとも  $4^\circ$  の先細角 ( $\alpha$ ) を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の装置。

【請求項 4】 噴射ノズル (10, 110) の先細部分の縦壁 (34, 134) が切頭二面体 (11, 111) を形成し、その二面角が前記先細角 ( $\alpha$ ) であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 5】 散布手段が、ガス状処理剤の流れを広げる少なくとも一つの延展装置 (128) を備え、この装置が、処理剤ガスの流れを、供給手段 (122, 126) の出口の寸法から溝穴 (112) の長さの少なくとも一部分に等しい寸法まで広げる末広流路を形成することを特徴とする請求項 1~4 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 6】 単一もしくは複数の延展装置 (128) の内壁 (134, 136) がいずれの場所でも  $14^\circ$  を越えない先細角 ( $\alpha$ ) と末広角 ( $\beta$ ) を形成し、前記末広角 ( $\beta$ ) が溝穴 (112) の縦方向に測定されかつ前記先細角 ( $\alpha$ ) が溝穴 (112) の横方向に測定されることを特徴とする請求項 5 記載の装置。

【請求項 7】 末広角 ( $\beta$ ) がいずれの場所でも  $9^\circ$  を越えないことを特徴とする請求項 6 記載の装置。

【請求項 8】 延展装置 (128) とノズル (110) が単一の要素を形成し、延展装置がノズルに処理剤ガスを供給することを特徴とする請求項 5~7 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 9】 噴射ノズル (110) の縦壁 (134) が各々、延展装置 (128) の対応する壁とともに単一

のピースを形成し、そのピースが実質的に二等辺三角形の形に切断されて延展装置を形成することを特徴とする請求項 8 記載の装置。

【請求項 10】 各延展装置 (128) の入口 (129) の断面が円形または長方形であり、および出口 (130) の断面が細長い長方形でかつ噴射ノズル (110) の入口 (132) の断面の少なくとも一部分に適合していることを特徴とする請求項 5~9 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 11】 散布手段が、ガス状処理剤を、前記溝穴 (112) から少なくとも  $10\text{ cm}$  の距離の場所でノズル (110) の全長にわたって散布させるため、互いに接続されているいくつもの延展装置 (128) からなることを特徴とする請求項 5~10 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 12】 散布手段が、ガス状処理剤を、前記溝穴 (112) から少なくとも  $15\text{ cm}$  の距離の場所でノズル (110) の全長にわたって散布させるため、互いに接続されているいくつもの延展装置 (128) からなることを特徴とする請求項 11 記載の装置。

【請求項 13】 溝穴 (12, 412, 512) の内側縦壁 (24, 424, 524) が運搬手段によって形成される基板 (16) の移動面と  $20^\circ \sim 40^\circ$  の角度をなしていることを特徴とする請求項 1~12 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 14】 溝穴 (112, 212) がノズル (110, 210) と一体になっていることを特徴とする請求項 1~13 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 15】 ノズル (10, 210) の軸方向面が基板 (16) の移動面に対してほぼ垂直であることを特徴とする請求項 1~14 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 16】 固定案内ビーム (249, 251) に係合するように構成された複数のローラ (248, 250) を保持するボギー (247) に連結されている請求項 1~15 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 17】 複数のローラが、第一の固定案内ビーム (249) に係合するよう構成された少なくとも一つの U 形ローラ (248) および第二の固定案内ビーム (251) に係合するよう構成された少なくとも一つの円筒形ローラ (250) を備えている請求項 16 記載の装置。

【請求項 18】 さらに、コーティング室 (14) 内の散在堆積物をトラップする手段 (40) を備えている請求項 1~17 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 19】 散在堆積物をトラップする前記手段が、コーティング室のボルト (38) の下方に配列された一つ以上の金属バー (40) からなる請求項 18 記載の装置。

【請求項 20】 さらに、ガラス基板 (16) の上方のコーティング室 (14) の高さを調節する手段を備えて

いる請求項 1～19 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 21】 複数の支柱 (125, 225, 425, 525) が、間隔をおいて配置されかつ溝穴の対向する内側縦壁 (124, 224, 424, 524) を接続して、前記の壁を互いにほぼ平行な配置に保持することを特徴とする請求項 1～20 のいずれか一つに記載の装置。

【請求項 22】 気体相の処理剤の熱分解によって移動する熱ガラス基板上に金属または金属化合物のコーティングを形成する方法であって、コーティング室内に直接開口する溝穴を有し、その溝穴の内側縦壁が互いに実質的に平行でありかつ溝穴が少なくとも基板のほぼ全コーティング幅にわたって延びている噴射ノズルに、気体相の一種以上の物質からなるガス媒体を供給することによってガス流が形成され、その単一もしくは複数の物質は化学反応または分解反応を受けて前記金属または前記金属化合物を基板上に生成し、次いで基板は前記溝穴を通じて噴射される前記ガス流と接触させ、およびガス流の先細角が噴射ノズル内のガス流路のいずれの場所でも  $14^\circ$  以下であることを特徴とする方法。

【請求項 23】 ガス流の先細角は、噴射ノズルの内側のガス流路にそっていずれの場所でも  $9^\circ$  以下であることを特徴とする請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】 ノズルの供給領域に入る吐出パイプからノズルの出口溝穴までの流路にそったガス流の末広角がいずれも、前記流路のいずれの場所でも  $14^\circ$  以下であることを特徴とする請求項 22 または 23 に記載の方法。

【請求項 25】 ノズルの供給領域に入る吐出パイプからノズルの出口溝穴までの流路にそったガス流の末広角がいずれも、前記流路のいずれの場所でも  $9^\circ$  以下であることを特徴とする請求項 24 記載の方法。

【請求項 26】 前記の連続先細流路が、いずれの場所でも少なくとも  $4^\circ$  の先細角を有することを特徴とする請求項 22～25 のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、基板をコーティング室を通じて運ぶ支持手段、コーティング室に処理剤ガスを供給し散布する手段、および排ガスをコーティング室から排出する手段からなり、移動する熱ガラス基板の一表面をガス状処理剤と接触させることにより、熱分解によって前記表面に金属または金属化合物のコーティングを生成する装置、ならびに気体相の処理剤の熱分解によって移動する熱ガラス基板上に金属または金属化合物のコーティングを生成させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱分解によって熱ガラス基板上に形成された金属または金属化合物のコーティングは、ガラスの見掛けの色を改変しおよび／または入射放射線に対して

必要な他の特性、例えば赤外線を反射する特性を付与するために利用される。ガラス基板上の単一コーティングがこれらの目的のために用いられ、または多層コーティングが用いられる。コーティングの例としては、酸化スズ  $\text{SnO}_2$ 、フッ素でドーブされた酸化スズ  $\text{SnO}_2$ 、二酸化チタン  $\text{TiO}_2$ 、窒化チタン  $\text{TiN}$ 、窒化ケイ素  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、シリカ  $\text{SiO}_2$  もしくは  $\text{SiO}_x$ 、アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、五酸化バナジウム  $\text{V}_2\text{O}_5$  または酸化タングステン  $\text{WO}_3$  または酸化モリブデン  $\text{MoO}_3$  および一般に酸化物、硫化物、窒化物または炭化物のコーティングならびにこれらのコーティングの二つ以上の多層がある。

【0003】 コーティングは、トンネルオープン内を移動する 1 枚のガラスまたは製造中のガラスリボンの上に、まだ高温のまま生成させることができる。コーティングは、ガラスリボン製造装置に続く徐冷窯内で生成させることができ、またはフロートタンク内で、ガラスリボンが熔融スズの浴の上に浮いたままガラスリボンの上面に作ることができる。

【0004】 コーティングを生成させるため、基板は、コーティング室内で、一種以上の物質を気体相で含有するガス状媒体と接触させる。コーティング室には一つ以上の溝穴を通じて処理剤ガスが供給され、その溝穴の長さはコートされる幅に少なくとも等しく、一つ以上の噴射ノズルを通じて供給される。いくつもの物質を使用しなければならない場合は、形成されるコーティングの種類と使用される物質の反応性によって、これらの物質は、混合物の形態で、一つの溝穴を通じてコーティング室の単一の噴射ノズルで散布されるか、または別個の溝穴を通じていくつもの噴射ノズルによって別々に散布される。

【0005】 このようなコーティングを生成する方法と装置は、例えばフランス特許第 2348166 号 (BFG Glassgroup) またはフランス特許願第 2648453 A 1 号 (Glaverbel) に記載されている。これらの方法と装置は、有利な光学特性を有する特に強力なコーティングを生成する。

【0006】 しかし、比較的高速で移動するフロートガラスのリボンの表面のように基板の表面積が大きい場合、基板の幅方向に均一なコーティングを生成させることは上記の方法では困難である。したがって、コートされる基板の全表面にわたるこのコーティングの分布に均一性が欠除していることが見出され、その結果例えば交互に筋が生じ、その視覚外観は主として反射時に、色もしくは反射度が異なっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、気体相の一種以上の物質から出発し熱分解によって行われるコーティングの堆積の均一性を改善することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者らは、上記および他の有利な目的が、処理剤ガスをコーティング室に散布する手段が、コーティング室内に直接開口する溝穴を有する噴射ノズルを備え、その溝穴の内側縦壁が互いに実質的に平行で、その溝穴が基板の通路を横切って延び、前記溝穴の長さが基板のコーティング幅（すなわちコートしたい基板の部分の幅）に少なくともほぼ等しく、ならびに噴射ノズルの内壁が連続先細流路を形成して、処理剤ガスの流れを溝穴の開口の寸法に適合させ、前記先細流路の先細角がいずれの場所でも特定の限界を越えない場合に達成できることを見出したのである。

【0009】したがって、本発明は、基板をコーティング室を通じて運ぶ支持手段、処理剤ガスをコーティング室に供給して散布する手段、および排ガスをコーティング室から排出する手段を備え、移動する熱ガラス基板の一表面をガス状処理剤と接触させることにより熱分解によって該表面に金属または金属化合物のコーティングを生成する装置であって；コーティング室に処理剤ガスを散布する手段がコーティング室に直接開口する溝穴を有する噴射ノズルを備え、溝穴の内側の縦壁が互いに実質的に平行であり、溝穴が基板の通路を横切って延び、前記溝穴の長さが基板のコーティング幅と少なくとも実質的に等しく、および噴射ノズルの内壁が連続先細流路を形成して、処理剤ガスの流れを溝穴の開口の寸法に適合させ、前記先細流路の先細角（ $\alpha$ ）がいずれの場所でも $14^\circ$ を越えないことを特徴とする装置を提供するものである。

【0010】噴射ノズルの内壁の先細角について上記条件を満たすことによって、処理剤ガスの均一な流れが溝穴の開口の寸法に適合され、基板の表面上のコーティングの分布が一層均一になり、かつ筋は一層容易に回避できることを見出された。この利点は、上記の角度の限定が、処理剤ガスの流れを準層流の形態にするのに役立つと考えられる。噴射ノズル内の層流が均一なコーティングの生成に役立つということは驚くべきことである。実際に、第一に、この時点では、処理剤ガスはまだ基板と接触していない。第二に、主として、層を作るためにいくつもの処理剤が必要なときは、均一な処理を達成するため、ガスの均一性を改善するのを目的としてガス状処理剤の均質混合物を得るためにガスを運ぶダクト内に乱流運動を起こさせる。

【0011】ヨーロッパ特許第A-365240号（Pilkington PLC）の明細書には、熱ガラスの移動リボンの表面にコーティングを堆積する装置が記載されている。この装置は、コートされるガラスリボンの幅を横切って延びる狭い溝穴に処理剤ガスを導く先細の扇形散布器の形態のノズルを備えている。その処理剤ガスは、狭い溝穴からガス流絞り弁を通過してからコーティング室に入る。この配列とは異なり、本発明では、溝穴がコーティ

ング室内に直接開口している。ヨーロッパ特許第365240号に記載の装置は、肉眼で検査した場合に一般外観がガラスリボンの幅を横切って比較的均一なコーティングを作るのに寄与しているが、均一性がコーティングの幅の一つの小さな部分から次の小部分まで確認できる筋なしのコーティングは本発明の条件で容易に得ることができる。

【0012】連続先細流路は、いずれの場所でも $9^\circ$ を越えない先細角が好ましい。この特徴によって一層均一なコーティングを堆積させることができる。過剰の空間を要求する必要性を避けるためには、先細角はいずれの場所でも少なくとも $4^\circ$ である。この特徴により、十分な先細りの程度で起る圧力の増加によって、溝穴の幅を横切る流れの統合を容易に行うことができる。理想的には、噴射ノズルの先細部分の縦壁は切頭二面体を形成し、その二面体の二面角は前記先細角である。この方法は、規則的で連続的な先細流路を達成できる簡単な方法である。

【0013】本発明の一実施態様において、散布手段はガス状処理剤の流れを延展するための少なくとも一つの延展装置を備え、その延展装置は供給手段の出口での寸法から溝穴の長さの少なくとも一部に等しい寸法まで処理剤ガスの流れを広げる末広流路を形成している。この構造は、ノズルへのガス供給の有効な散布を行うのに好都合である。単一または複数の延展装置の内壁は、ノズルへのより均一な供給を達成するためいずれの場所でも、好ましくは $14^\circ$ を越えない末広角を形成し最も好ましくは $9^\circ$ を越えない末広角を形成している。

【0014】本発明の発明者らは、末広がりが小さいと、ガス流が延展装置の壁からはねかえされるのを防止しその結果渦巻き運動の生成を防止することを見出したのである。延展装置の壁からガス流がはねかえされるのを避けながら、上記の条件を守ると、処理剤ガスの流れがほとんど静止する領域が生成する危険が減少する。高反応性のガスまたは熱の作用下で容易に分解可能なガスの場合、上記のことは液体もしくは固体堆積物を生成するようになり、コーティングに欠点を形成し易くなる。

【0015】延展装置とノズルは単一の要素を構成し、その延展装置がノズルに処理剤ガスを供給するのが好ましい。このようにすると、反応性ガスの流れに乱れを起こすことがある、延展装置とノズルの間の中間領域を置く必要がなくなる。

【0016】噴射ノズルの縦壁は各々延展装置の対応する壁と単一のピースを形成するのが好ましく、そしてその壁は実質的に切頭二等辺三角形の形態に切断されて延展装置を形成する。

【0017】本発明の好ましい実施態様では、各延展装置の入口の断面は円形もしくは長方形（例えば実質的に正方形）であり、出口の断面は噴射ノズルの入口断面の少なくとも一部分と適合する細長い長方形である。

【0018】2台の反応性ガス供給装置が幅の大きい基板をコートするために連結されている、米国特許第5122394号(Lindner/Atochem、North America Inc.)の図12に示されているような以前に提案された装置と異なり、本発明では好ましくは、散布手段が、ノズルの全長にわたってガス状処理剤を散布するために、互いに接続されているいくつかの延展装置からなり、溝穴が基板の全コーティング幅にわたって延びていることが本発明の必須の特徴である。この特徴の利点は、いくらかの長さを有する溝穴への反応性ガスの均一な供給である。いくつかの延展装置は好ましくは、前記溝穴から、少なくとも10cmの距離で、好ましくは少なくとも15cmの距離で接続される。この距離が、隣接する供給部間の合流によって起こることがあるコーティングの均一性の喪失を回避する。

【0019】ノズルはコーティング室に直接開口する溝穴で終る。この溝穴は、平行な壁を備えていることによって、噴射ノズルおよび延展装置と異なる。溝穴を通る反応性ガスの流れは非層流であると考えられるが、均一なコーティングを製造することによる本発明の利点は、噴射ノズルを通過する準層流から得られる。溝穴は噴射ノズルと一直線上に並んでいてもよいが、噴射ノズルに角度をなして配置された溝穴またはまっすぐでないガス流路を備えた溝穴も使用できる。溝穴の壁の平行な配置を維持するのに役立つために、支柱を間隔を置いて配置し、溝穴の対向する壁を接続してもよい。溝穴を通過するガス流の均一性に対するこれらの支柱の作用を減少させるために、支柱の数は最少に保持しなければならない。かつその断面形状はガスの流れに対する抵抗を小さくするような形態でなければならない。“水滴”形の断面形状の支柱が上記の目的に対して適していることが見出された。

【0020】溝穴の内側縦壁は好ましくは基板の移動面と $20^{\circ}$ ～ $40^{\circ}$ の角度をなしている。溝穴はノズル自体と一体になっているのが好ましい。

【0021】溝穴は、ガスの流量によって、コーティング室に入る反応性ガスの平坦なジェットを形成するのに十分な長さのガス流路をもっていなければならない。本発明の発明者らは、 $1\text{ m}^3/\text{cm}$ 溝穴幅/時間のガス流量において、溝穴中のガス流路は40mm～200mmが適切であることを見出したのである。溝穴壁間の間隔は、溝穴中のガス流路の少なくとも $1/6$ の寸法が好ましい。

【0022】ノズルの軸方向の面は、基板の移動面に対して $20^{\circ}$ ～ $40^{\circ}$ の角度で傾いていてもよい。好ましくはノズルの軸方向の面は、混乱を回避するため基板の移動面に対して実質的に垂直である。

【0023】長い距離にわたって蒸気を均一に散布することは困難である。ガラスリボンの全幅(例えば約3m)上に均一なコーティングを堆積させるために、各々

長さがかかなり短い例えば70cmのいくつかの蒸気散布溝穴を並べてガラスの全幅を占めるように配置することが可能なことは明らかである。しかし、この方法は大きな困難をもたらす。なぜならば、異なる溝穴からのガス流の合流によって、ガラス上に堆積されるコーティングの均一性に欠陥をもたらすからである。この問題はガラスの全コーティング面上に延びる単一の溝穴を使用することにより、本発明の実施態様で解決される。

【0024】また本発明は、コーティング室に直接開口する溝穴を備え、その溝穴の内側縦壁が互いに実質的に平行でかつその溝穴が基板の少なくとも実質的に全コーティング幅にわたって延びている噴射ノズルに、気体相の一種以上の物質を含有するガス状媒体を供給することによって、ガス流が形成され、単一もしくは複数の物質が化学反応もしくは分解反応を受けて基板上に金属または金属化合物を形成し、基板を溝穴を通じて噴射される前記ガス流と接触させ、かつガス流の先細角( $\alpha$ )が噴射ノズル内のガス流路にそったいずれの場所でも $14^{\circ}$ 以下であることを特徴とする、気体相の処理剤の熱分解によって、移動する熱ガラス基板上に金属または金属化合物のコーティングを形成する方法に及ぶものである。

【0025】フロート法で製造される熱ガラスのリボン上に、蒸気相の単一もしくは複数の処理剤を熱分解することによってコーティングを連続的にインライン形成(CVD)を行うことができる二種の装置が開発されている。コーティングを堆積させるこの二種の装置は、非対称形装置および対称形装置と記載することができる。

【0026】非対称形装置はすでに英国特許第1524326号および同第2033374号(BFG Glassgroup)の明細書に記載され、一方対称形装置は英国特許第2234264号および同第2247691号(Glaverbel)の明細書に記載されている。

【0027】本発明の装置はこれらのすでに報告されている装置に比べてより優れかつ改良された特徴をもっている。これら両方の種類の装置は、フロートタンクを出たあとのガラスリボンの上方、またはまだフロートタンク中に存在しているガラスの上方に配置することができる。

【0028】これらの装置は、ガラスリボンの全幅例えば約3.2mを実質的にカバーすることができる。これらの装置は取外し可能である。それ故にこれらの装置は所定の位置に配置されて、コートされたガラスを製造し必要なときはいつでも取外すことができる。

【0029】フロートタンク内で層を堆積させる装置は、フロートタンク内で一般的な高温下でさえも正確な形態と機能を保証する手段を備えている。したがってそのコーティング堆積装置は、固定の案内ビームに係合するよう構成された複数のローラを具備するボギーに連結されてもよい。特に、そのボギーは二つの案内ビーム上を四つのローラによって走行できる(I.P.N. 35

0)。これらのビームは、以下の二つの目的を有する相補的フラットで補強されている。その目的とは、垂直と水平の慣性モーメントを増大することと、水循環を行うチャンネルを構築して、常温および高温の両方で装置が同一の形態を保持できるようにすることである。ボギーは、第一案内ビームまたは案内レール上を走行する二つのU形ローラのような少なくとも一つで案内され、一方、横方向の移動は、走行トラックの横方向の波動を補償する第二案内ビーム上を走行する二つの円筒ローラのような少なくとも一つによって行うことができる。

【0030】この装置はさらにガラス基板上的のコーティング室の高さを調節する手段を備えている。したがって、ガラスとコーティング室の屋根との間の距離を、一般に50mm未満（好ましくは3〜30mmの範囲）の距離に調節できるラムが設置されている。

【0031】フロートタンクは、上記装置がベローシステムによって通過する時点にシールすることができる。

【0032】この装置は、さらにコーティング室内で散在堆積物をトラップする装置、例えばコーティング室のボルトの下方に配置された一つ以上の金属バーを備えている。このような装置は、1993年1月11日付で出願された英国特許願第9300400、0号の優先権を主張して本願と同じ日に出願した標題が“熱分解によってコーティングを形成する装置および方法”である本発明の発明者らの同時係属出願の課題である。

【0033】

【実施例】本発明を添付図面を参照して説明する。図1と図11は以下の三つの主要部品を備えた非対称形装置の全体を示す。

(i) 気化されたかまたはガス状の処理剤の二つの噴射ノズル10。各々高さが85cmで溝穴12a, 12bを備え、各溝穴は15cmのガス流路を有し、開口の寸法は8mmで溝穴壁の間隔は4mmである；

(ii) コーティング室14。底部に向かってガラス16の上方に開くチャンネルを形成する平坦なボルトで構成されている；および

(iii) 使用された蒸気を排出す溝穴18。

【0034】ガラスのリボン16がローラ20に支持され、矢印Aで示す方向に駆動される。ガラス16にそってコーティング室14内を流れる蒸気の流れは主として吸引によって制御される。

【0035】高温処理剤をフロートタンクの外側の場所でガラス16と接触させねばならないときは、全装置は断熱されているのが好ましい。連続処理剤供給溝穴12a, 12bの数は、形成されるコーティングの種類によってきまる。これらの溝穴12a, 12bはコーティング室14に対して傾斜している。

【0036】基板の幅を横切る蒸気もしくはガスの均一な流量は、入口溝穴12a, 12bの壁24と排出溝穴18の平行関係で容易に維持することができる。この

装置は、ガラスリボンの移動方向Aまたはその逆方向へ処理剤が流れるようにガラス16の上方に配置することができる。

【0037】ガス状処理剤の供給手段はノズル10に至るアダプタ26に接続された吐出パイプ22で構成されている。噴射ノズル10の先細部分の縦壁34は切頭二面体11を形成し、その二面角すなわち先細角( $\alpha$ )は9°である。この先細角( $\alpha$ )は溝穴12a, 12bを横切る方向に測定される。

【0038】先細角( $\alpha$ )が小さいと、放出ガス流の圧力が急激な局所的圧力変化なしで層状で円滑に再分散される。このことはコーティングの均一性に寄与する。

【0039】コーティング室14のボルトすなわち屋根38は、ガラス16から20mmの距離にある。コーティング室14の長さは処理剤がガラス16と6〜10秒間接触しているように選択される。実際に、コーティング室14の長さは、最終的に、ガラス16の最も普通速度すなわち4mmのガラスについて約14m/分にしたがって選択され、および処理剤の濃度は得られるコーティングの種類と厚さによって必要な場合はいつでも調節することができる。

【0040】この装置は、フロートタンク内に配置されているときに炭素繊維の継手でシールされるか、または装置がフロートタンクの外部に配置されている場合には炭化ホウ素を含浸させたレフラシル(Refrasil)（登録商標）またはセラフェルト(Cerafelt)（登録商標）のスカートによってシールされる。装置は、ガス継手(図4の244)が存在するので少なくとも上流でシールすることができ、この継手は外気がコーティング室内に入るのを防止する。

【0041】ガラス16の上に落ちてガラス上に形成されたコーティングに欠点を作ることがある散在堆積によるコーティング室14のファウリング(fouling)を防止するため、この装置は、さきに参照した同じ日付で出願した本発明の発明者らの同時係属出願に記載されているような散在堆積物をトラップする装置を備えている。金属バー40は、ステンレス鋼製であるが、コーティング室14のボルトの下に配置されている。これらのバーは、ガラス16の上方で生成する固体物質を優先的に収集し、かつガス流をボルトから離れさせ、ボルトは清浄に保持される。これらのバーは、ガラス16が走行している時に横方向に移動させて、堆積物が付着した部品を漸次引出して清浄な部品と取替えることができる。横方向のバーの代りに、閉サイクルで移動するケーブルを用いることができる。この装置は高温の処理剤を用いる装置に特に有用である。

【0042】この装置は、熱によるひずみを避けるため溶接ではなくてボルトで互いに固定された焼きなまし金属ピースで製造されている。

【0043】図2と図3に示す実施態様には、溝穴11

2にそって設けられたいくつもの供給部がある。これら供給部の特定の形態によって、ガラスリボンの全コーティング幅（ほとんど3m長）を占める単一溝穴112にそって反応性蒸気が均一に散布される、溝穴に反応性蒸気が均一に供給される。

【0044】ガス状処理剤の供給手段は、溝穴112に至る6個の角錐体128に接続された6個の円形吐出パイプ122で構成されている。各角錐体128の入口129の断面は10cm×20cmの長方形である。吐出パイプ122の出口の断面と整合させるためにアダプタ126が設けられている。各角錐体128の出口の断面は想像線130で示されているが細長い長方形であり、想像線132で示す噴射ノズル110の入口断面の一部に嵌合している。

【0045】その6個の角錐体128は延展装置を構成し、その装置の末広内壁136はその間に14°の末広角(β)を形成し、この末広角(β)は溝穴112の縦方向に測定される。延展装置はアダプタ126とともに、処理剤ガスの流れを、吐出パイプ122の出口におけるその寸法から溝穴112の長さに等しい寸法まで広げる。角錐体128とアダプタ126はともに、吐出パイプ122から噴射ノズル110に至る散布手段を構成している。

【0046】噴射ノズル110の先細部分と6個の角錐体128の縦壁134（図3参照）は、切頭二面体111を形成しその二面角すなわち先細角(α)は9°である。この先細角(α)は溝穴112の横方向に測定される。噴射ノズルの各縦壁134は、6個の角錐体の対応する壁とともに単一ピースを形成し、ほぼ切頭二等辺三角形の形態に切断されて6個の角錐体が形成される。

【0047】先細角αと末広角βが小さいと、ガスの流れを壁から分離させずにそれ故に渦巻きなしで流すことができ、圧力の均一化に好都合である。上記の供給装置は、円形断面のいくつもの吐出パイプ122から、溝穴112が有する単一の長方形の断面まで変えることができる。

【0048】この装置は、不必要な圧力損失または装置の材料の腐食が起こりうる停滞領域をもたさずに蒸気の均一な散布を得ることが可能なので著しく有利である。

【0049】6個の角錐体を溝穴112（約20cm）と接続する二面体111の高さは、流れの均一性を生成することと装置の大きさとの間に良好な折衷が得られるように選択される。延展装置すなわち角錐体128の高さは60cmである。

【0050】各吐出パイプ122を通るガスの吐出量は個々に弁123によって制御することができ、その弁は堆積の厚みの横方向の均一性を制御するのに有用であることを証明している。このように、ガラスリボンの中心とへりの間に存在する温度勾配を考慮して補償すること

ができる。

【0051】基板の幅を横切る蒸気またはガスの均一な流量は、入口溝穴112の壁124の平行度によって容易に維持することができる。この平行度は、ガス流の上流に向って最も幅の広い部分で配置された水滴形の断面形態を有する支柱125が存在することによって維持される。この形態を選択することによって、支柱の下流に異なる圧力の形跡が生成することが少なくなるかまたはなくなる。高さが29mmで最大幅が12mmの支柱が適切であることが見出された。支柱125は溝穴の出口から充分離れて配置してコーティングに筋（すじ）が生成するのを回避することが好ましい。好ましくはこの距離は少なくとも7cmである。一方支柱125の位置は溝穴の出口から離れすぎてはならない。さもなければ支柱は溝穴の長さによって一定の間隔を維持するのに十分な剛性を維持できない。この距離は15cm未満が好ましいが、8～12cm例えば10cmが有利である。さらに、支柱間の間隔としては約25cmが採用される（明確にするため図面には過大にしてある）。

【0052】そのキャリヤガスへの処理剤の導入は、チューブラーパイプ122がアダプタ126に接続される前に場所のチューブラーパイプ122で行われる。このパイプにはベンチュリ127a、127bが取付けられている。第一のベンチュリ127aのネック部に塩化スズSnCl<sub>4</sub>が例えば噴霧され、次いでこれは熱窒素に同伴され、次にこのキャリヤガス／蒸気の混合物は第二のベンチュリ127bを通過することによって完成される。同じことが、水蒸気を他のパイプに導入するのに適用される。

【0053】ガラスリボンがフロートタンクを出たときにガラスリボンにコーティングを堆積するためにこの装置を使用するとき、その機械一式はキャリヤガス用の加熱要素および熱ガスをアダプタ126に接続して溝穴112に供給する配管が含まれているシャシ上に置くことができる。

【0054】装置の垂直方向の寸法を小さくすることが望ましい場合、垂直角錐体装置は、図1の溝穴12a、12bと同じ平面内の基板の面に対して傾斜している角錐体128と取替えられる。

【0055】図9に示す変形は、図1または図3の装置に採用することができる。この変形ではノズル410は、被覆される基板の表面にほぼ垂直に延びる軸方向の面を有する大きな上部先細部分460と、小さな下部先細部分462とを有し、その下部先細部分462の軸方向の面はコーティング表面に対して傾斜し、また下部先細部分の壁464は、溝穴412の平行な壁424と一体になって連続している。支柱425が、装置の幅を横切る壁424の平行な配置を維持するために、ノズル410の下部先細部分462内に配置されている。

【0056】図10に示す変形は、図1または図3の装

置に適應させることができる。この変形では、噴射ノズル 510 が溝穴 512 を備え、その軸方向の面がコーティング面に対して傾斜した方向に延びている。溝穴 512 は平行な側壁 524 で形成され、その側壁は各々踏段部 565 を具備し、その踏段部は上部溝穴部分 566 と下部溝穴部分 567 を形成している。この上部溝穴部分 566 において、その壁 524 は下部溝穴部分 567 の壁よりも間隔が大きくなっている。支柱 525 は、装置の幅を横切って壁 524 の平行な配置を維持するため、溝穴 512 の上部溝穴部分 566 中に配置されている。

#### 【0057】非対称形装置の実施例

下記の実施例は図 1、図 11、図 2 および図 3 について述べたような非対称形装置の使用について説明する。この装置によれば、例えば酸化スズ  $\text{SnO}_2$ 、フッ素でドーパされた酸化スズ  $\text{SnO}_2$ 、二酸化チタン  $\text{TiO}_2$ 、窒化チタン  $\text{TiN}$ 、窒化ケイ素  $\text{Si}_3\text{N}_4$  および一般に酸化物、硫化物、窒化物または炭化物のコーティングを堆積させることができる。

【0058】酸化スズ  $\text{SnO}_2$  または二酸化チタン  $\text{TiO}_2$  のコーティングを製造するには、二つの連続した溝穴 112 を用いる。金属 ( $\text{Sn}$  または  $\text{Ti}$ ) を保有する処理剤 (第一溝穴 112a に供給される) は四塩化物で常温では液体であり、無水のキャリアガスの窒素の流れの中で約  $600^\circ\text{C}$  にて気化される。蒸発はこれらの処理剤をキャリアガス中に噴霧することによって容易に行うことができる。

【0059】酸化物を生成させるために、四塩化物の分子を、第二溝穴 112b に導入される水蒸気に接触させる。この水蒸気は約  $600^\circ\text{C}$  まで過熱されて、約  $600^\circ\text{C}$  に加熱された空気であるキャリアガス中に注入される。 $\text{SnO}_2$  は例えば英国特許第 2026454 号 (G1 averbel) の明細書に記載されている  $\text{SnCl}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の比率を用いて製造される。

【0060】導電性酸化スズ  $\text{SnO}_2$  を生成させる場合、ドーパントはフッ素であり  $\text{HF}$  が水蒸気中に添加される。 $\text{HF}$  の分圧は  $p_{\text{HF}} = 0.2 p_{\text{SnCl}_4}$  である。他のドーパントも導入することができる。液体の塩化アンチモン  $\text{SbCl}_5$  は、塩化スズ  $\text{SnCl}_4$  と直接混合されるが、塩化スズとどのような比率でも混和できる。塩化アンチモン  $\text{SbCl}_5$  が存在すると酸化スズ  $\text{SnO}_2$  のコーティングを着色することができ、酸化スズはそのとき太陽光の近赤外線をいくらか吸収 (および反射) することができる。

【0061】各溝穴 112 中のガスの流量 (キャリアガス + 処理剤) は作動温度において  $1\text{ m}^3 / \text{cm 溝穴} / \text{時間}$  である。

【0062】酸化スズ  $\text{SnO}_2$  または二酸化チタン  $\text{TiO}_2$  のコーティングを堆積させるためには、塩化スズ  $\text{SnCl}_4$  または塩化チタン  $\text{TiCl}_4$  と接触している装置の部品用にはインコネル 600 (Inconel 600) ま

たは任意により一層耐火性の合金ハスタロイ (Hastalloy) が選択され、水蒸気と  $\text{HF}$  の溝穴用にはモネル 400 (Monel 400) が選択される。

【0063】コートされた基板の幅全体にわたって肉眼で調べたときと、小さな近傍の領域を調べたときの両方とも形成されている層は均一である。コーティングに筋は存在しない。

【0064】図 4、図 5 および図 6 に示す対称形装置は、中央処理剤噴射溝穴 212 を備え、その各側部には吸引溝穴 218a, 218b に接続されたチャネルで構成されたコーティング室 214a, 214b がある。この対称形装置は、ガラス 16 のほぼ全幅を占めている。

【0065】この装置のいくつもの特徴は、図 1、図 2、図 3 および図 11 に示す非対称形装置について述べた特徴に類似している。すなわちベンチュリによって処理剤をキャリアガス中に注入し、かつ注入溝穴と吸引溝穴の平行度を“水滴”形断面の支柱 225 で保持している。

【0066】図 4 に示す対称形装置は長さが 3m であり、高温環境内でさえもたわみは 1mm を越えないよう設計されている。

【0067】この装置は、熱ガラス 16 と接触させるときまで低温で保持しなければならない処理剤からコーティングを堆積させるのに適している。この装置は、単一の処理剤供給溝穴 212 しか備えていない。温度が十分に高い場合にのみ、したがってガラス 16 上で互いに反応するいくつかの処理剤の混合物をこの溝穴 212 を通じて導入することができる。この装置はアルミニウムで製造されかつ冷却ダクト 242 を備えている。

【0068】この装置は、ガラス 16 の上方 12mm 未満の高さ例えば 4mm の高さに配置される。この冷却された装置が存在するとガラス 16 の温度に対してごくわずかな程度に干渉するかまたは全く干渉しない。というのは、コーティング室 214a, 214b は、放射率が極めて低いみがかれたアルミニウム製ボルトで構成されているからであり、そのボルトはサーマルミラー (thermal mirror) の役割をはたしている。

【0069】この装置は気密である。その理由は周囲の大気とコーティング室 214a, 214b との間の交換を防止するガス継手 244 が上流と下流に存在しているからである。特に自己潤滑性機械的継手 (グラファイト、炭化ホウ素) (酸化された層の場合) を使うことができない場合、横スクリーン (lateral screen) も吸引とガス継手で補充して提供される。

【0070】フロートタンク内でガラス基板上に層を堆積できるようにするためには、理想的には、フロートタンク内で支配的な高温下でさえも正確な形態と機能することを保証する手段を備える必要がある。したがって図 4 に示すように、コーティング堆積装置は、固定案内ビームと係合するよう構成されたローラを有するボキ-

247に固定される。特にボギー247は、二つの案内ビーム249, 251上の4個のローラによって走行する(I.P.N.350)。ボギー247は、U形断面形状の一对のローラ248で案内される。そして、このローラは第一案内ビームまたはレール249上を走行し、一方横運動は、走行トラックの横方向の波動を補償するため第二案内ビーム251上を走行する一对の円筒ローラ250によって行うことができる。これらのビームは、以下の二重の目的を有する相補的なフラット(flat)で補強されている。すなわち垂直および水平の両方向の慣性モーメントを増大すること、水の循環を行うチャンネルを作ることである。これを行うと常温と高温の両方において装置を同一の形態に保持することができる。

【0071】ノズル210の注入溝穴212は、二面角すなわち先細角( $\alpha$ )が9°で溝穴212で終る二面体211の形態で、注入ノズルに蒸気を運ぶ調節可能な5個の供給路246を備えている。多数の例えば16個の調節可能な供給路を代りに設けてもよくその溝穴210の高さは20cmである。

【0072】溝穴312は図7と図8に示すように曲がっている。この設計は、装置を複雑にするが、溝穴312の壁324が水平に配置され、かつその供給二面体が垂直に配列されている場合、高さについては小さな間隔しか必要でないという利点を提供することができる。

#### 【0073】対称形装置の実施例

以下の実施例は図4に関連して述べたような対称形装置の使用について述べる。この装置によって、先に引用した英国特許第2234264号と英国特許第2247691号の説明にしたがって、シラン $\text{SiH}_4$ と酸素からシリカ $\text{SiO}_2$ または $\text{SiO}_x$ のコーティングを堆積させることができる。

【0074】また類似の装置が、アルミニウムアセチルアセトネート蒸気からアルミナのコーティングを製造するのに使用できる。この場合処理剤蒸気と接触させる物質はステンレス鋼である。この同じ種類の装置は、金属カルボニルから金属コーティングを堆積させるのにも使用できる。

【0075】このような装置は、ガラス16まで輸送中は互いに接触させることができない処理剤を用いるために変換することができる。この場合、二種の処理剤供給部の二面体は近接して並び各々傾斜した溝穴で終っており、その溝穴の傾斜面は他の溝穴の傾斜面に向って集っている。この装置は理想的には冷却すべきではない。

【0076】例として、ガラスをフロートタンク内に置いたままでガラスにコーティングを堆積するのに、いくつかの連続した装置を用いることができる。すなわちまず第一にシリカ $\text{SiO}_2$ 次に五酸化バナジウム $\text{V}_2\text{O}_5$ または酸化タングステン $\text{WO}_3$ または酸化モリブデン $\text{MoO}_3$ に原子状態のナトリウムを拡散させて、この酸化物をバナジウム、タングステンまたはモリブデンのプロ

ンズに変換し、次いで最終的に酸化スズ $\text{SnO}_2$ のバリアーをスーパーインポーズする。この酸化スズ $\text{SnO}_2$ のバリアーは、ガラスリボンがフロートタンクから出た直後にでも、任意にガラスリボン上に堆積させることができる。このような堆積物は導電性を有し(ブロンズ)、貴金属と、多量にドーパされた半導体との中間物である。したがって、反射時に金属的外観を有しかつ太陽因子(solar factor)が非常に低い光学的に非常に選択的なコーティングを有するガラスが得られる。

【0077】生成する層は、コートされた基板の全幅にわたって肉眼で試験したときおよび小さな近傍の領域を検査したときの両方について均一である。またそのコーティングには筋がない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非対称形装置の縦断面図である。

【図2】幅広のガラス基板をコートするのに適した本発明による別の非対称形装置の図11と同様の断面図である。

【図3】図2の方向IIIで見た図2の装置の一部分の詳細図である。

【図4】本発明の対称形装置の縦断面図である。

【図5】図4の装置の一部分の詳細図である。

【図6】図5において方向VIから見た図5の装置の同じ一部分の詳細図である。

【図7】図4の装置の一部分の別の実施態様の図である。

【図8】図7において方向VIIIから見た図7の装置の同じ一部分の詳細図である。

【図9】本発明の装置の一部分の別の構造の拡大断面図である。

【図10】本発明の装置の一部分のさらに別の構造の拡大断面図である。

【図11】図1のXI-XIの線にそった断面図である。

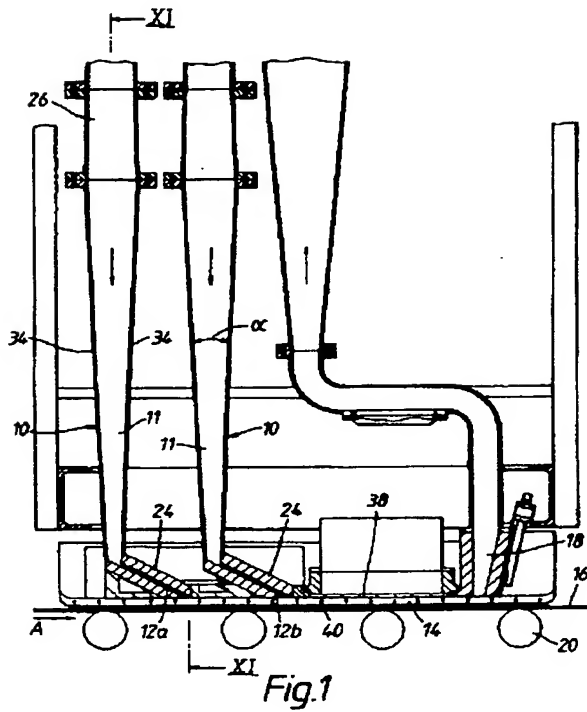
#### 【符号の説明】

10, 110, 210, 410, 510 噴射ノズル  
11, 111, 211 切頭二面体  
12, 112, 212; 312, 412, 512 溝穴  
14, 214 コーティング室  
16 ガラス基板  
18, 218 吸引溝穴  
20, 248, 250 ローラ  
22, 122 吐出パイプ  
24, 124, 224, 424, 524 溝穴の縦壁  
26, 126 アダプタ  
34, 134 噴射ノズルの縦壁  
38 コーティング室の屋根(ボルト)  
40 金属バー  
125, 225, 425, 525 支柱  
128 延展装置(角錐体)

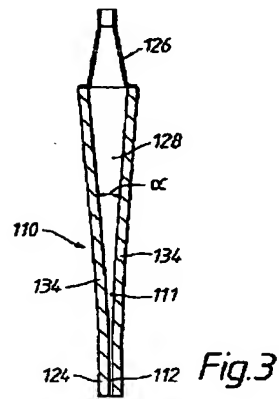
129 延展装置の入口  
130 延展装置の出口  
132 噴射ノズルの入口

136 延展装置の内壁  
247 ポギー  
249, 251 案内ビーム

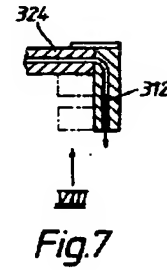
【図1】



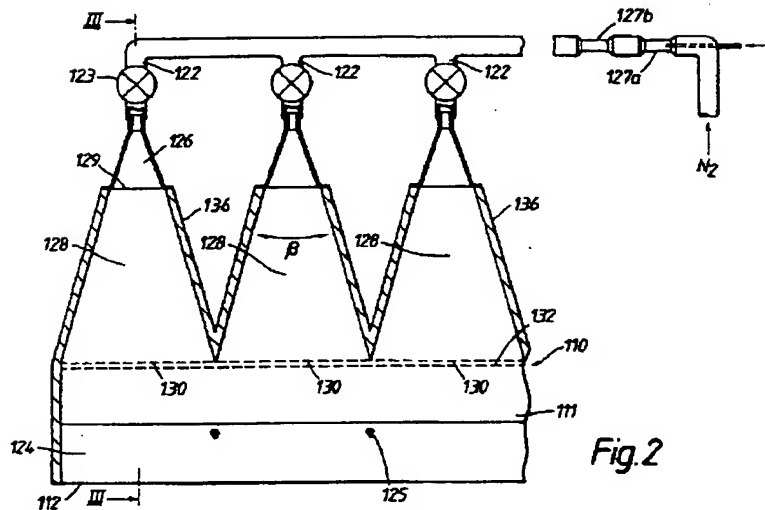
【図3】



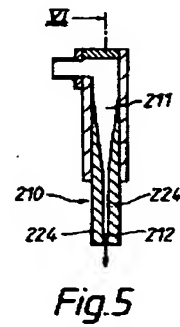
【図7】



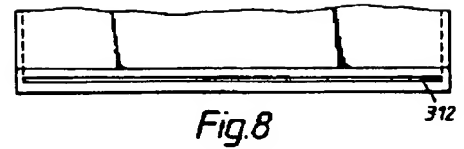
【図2】



【図5】



【図8】



【図 4】

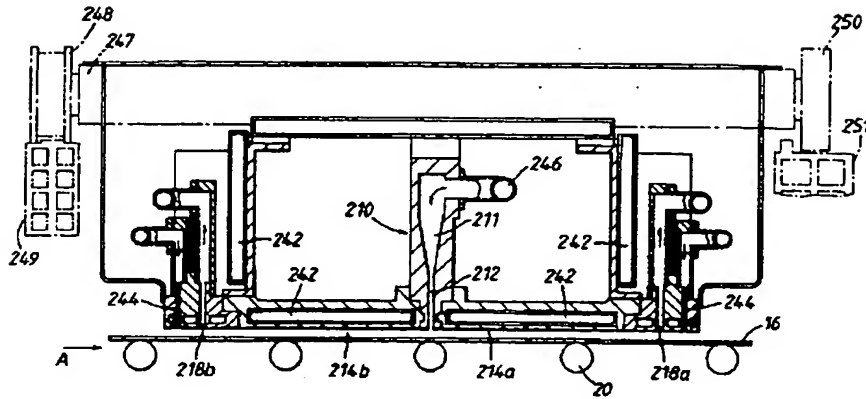


Fig. 4

【図 9】

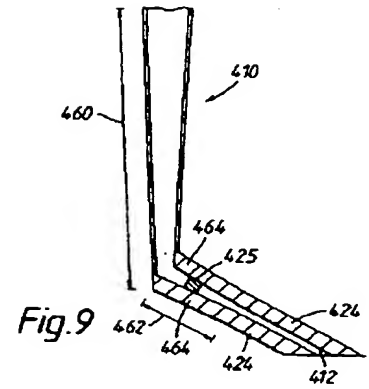


Fig. 9

【図 6】

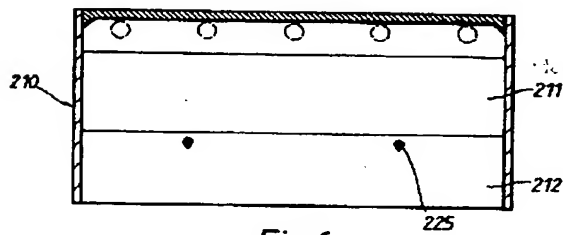


Fig. 6

【図 10】

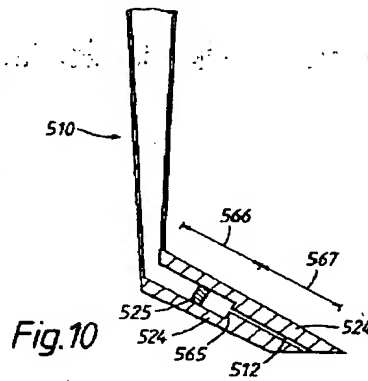


Fig. 10

【図 11】

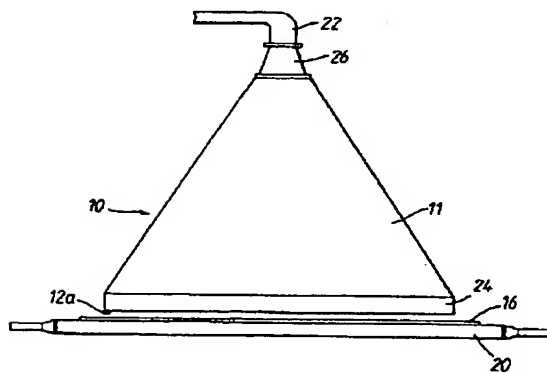


Fig. 11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**